

?S PN=JP 2001049282
S2 1 PN=JP 2001049282
?T /5

2/5/1
DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

013781564 **Image available**
WPI Acc No: 2001-265775/200127
XRAM Acc No: C01-080390

Refrigerating oil composition for carbon dioxide refrigerants for
refrigerators, air conditioners and freezers, comprises a mixture of
polyvinyl ether and polyoxyalkylene glycol
Patent Assignee: IDEMITSU KOSAN CO LTD (IDEK)

Inventor: TAZAKI T
Number of Countries: 023 Number of Patents: 002
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 200112763	A1	20010222	WO 2000JP5288	A	20000807	200127 B
JP 2001049282	A	20010220	JP 99227340	A	19990811	200127

Priority Applications (No Type Date): JP 99227340 A 19990811

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 200112763 A1 J 46 C10M-171/02

Designated States (National): CA CN KR US

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU

MC NL PT SE

JP 2001049282 A 15 C10M-169/04

Abstract (Basic): WO 200112763 A1

NOVELTY - A refrigerating machine oil composition for carbon
dioxide refrigerants, comprises a mixture of polyvinyl ether and
polyoxyalkylene glycol.

DETAILED DESCRIPTION - The polyvinyl ether has a dynamic viscosity
at 100 degreesC of 3 - 50 mm² per sec and its content in the
composition is between 40 and 99.1 wt.%. The polyoxyalkylene glycol has
a dynamic viscosity at 100 degreesC of 3 - 50 mm² per sec and its
content in the composition is between 0.1 and 40 wt.%.

USE - For use in car air conditioners, refrigerators, freezers, air
conditioners and heat-pumps.

ADVANTAGE - The oil composition has good stability and lubricating
properties. It is also capable of use for a prolonged period in an
atmosphere of supercritical carbon dioxide, without degradation of
these properties.

pp; 46 DwgNo 0/4

Title Terms: REFRIGERATE; OIL; COMPOSITION; CARBON; REFRIGERATE;
REFRIGERATE; AIR; CONDITION; FREEZE; COMPRISE; MIXTURE; POLYVINYL; ETHER;
POLYOXYALKYLENE; GLYCOL

Derwent Class: A25; A97; H07; J07

International Patent Class (Main): C10M-169/04; C10M-171/02

International Patent Class (Additional): C09K-005/04; C10M-105/18;

C10M-107/24; C10M-107/32; C10M-107/34; C10M-145/26; C10N-030-02;

C10N-030-06; C10N-030-08; C10N-040-30; C10M-107-32; C10M-129-26;

C10M-137-06; C10M-145-04; C10M-145-26; C10M-169/04

File Segment: CPI

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C10M169/04		C10M169/04	4H104
107/32		107/32	
145/26		145/26	
//C10M169/04			
145:26			

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全15頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-227340
 (22) 出願日 平成11年8月11日 (1999. 8. 11)

(71) 出願人 000183646
 出光興産株式会社
 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
 (72) 発明者 田崎 稔典
 千葉県市原市姉崎海岸24番地4
 (74) 代理人 100078732
 弁理士 大谷 保
 Fターム (参考) 4H104 BB09C BB15C BB21C BB30C
 BH02C BH03C BH05C CB02A
 CB14A EA02A EA02Z EB08
 FA01 FA02 FA03 FA08 LA01
 LA04 PA20

(54) 【発明の名称】 二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物

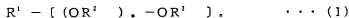
(57) 【要約】

【課題】 二酸化炭素を主成分とする冷媒下でも良好な潤滑性が高い粘度指数を示す冷凍機油組成物を提供し、また、上記の特徴を維持しながら、超臨界状態の二酸化炭素雰囲気下において安定性及び潤滑性に優れ、かつ長期に使用可能な冷凍機油組成物を提供すること。

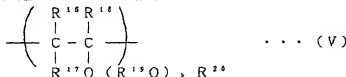
【解決手段】 (A) 100℃における動粘度が3～50 mm² / s のポリビニルエーテル40重量%を超え99.1重量%以下と、(B) 100℃における動粘度が3～50 mm² / s のポリオキシアルキレングリコール0.1重量%以上40重量%未満との混合物を主成分とする二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 100℃における動粘度が3〜50 mm²/sのポリビニルエーテル40重量%を超え99.1重量%以下、(B) 100℃における動粘度が3〜50 mm²/sのポリオキシアルキレングリコール0.1重量%以上40重量%未満との混合物を主成分とする二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。



(式中、R¹は水素原子、炭素数1〜10のアルキル基、炭素数2〜10のアシル基又は結合部2〜6個を有する炭素数1〜10の脂肪族炭化水素基、R²は炭素数2〜4のアルキレン基、R³は水素原子、炭素数1〜10のアルキル基又は炭素数2〜10のアシル基、nは1〜6の整数、mはm×nの平均値が6〜80となる数を



(式中、R^{1a}、R^{1b}及びR^{1c}はそれぞれ水素原子又は炭素数1〜8の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、R^{1d}は炭素数1〜10の二価の炭化水素基、R^{1e}は炭素数1〜20の炭化水素基、kはその平均値が0〜10の数を示し、R^{1a}〜R^{1e}は構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なってもよく、またR^{1d}Oが複数ある場合には、複数のR^{1d}Oは同一でも異なってもよい。)

【請求項5】 酸捕捉剤を含有する請求項1〜4のいずれかに記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

【請求項6】 酸捕捉剤を0.005〜5.0重量%含有する請求項5記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

【請求項7】 極圧剤を含有する請求項1〜6のいずれかに記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

【請求項8】 極圧剤がカルボン酸の金属塩及びリン系極圧剤から選ばれた1種又は2種以上である請求項7記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

【請求項9】 極圧剤を0.001〜5.0重量%含有する請求項7または8記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

【請求項10】 二酸化炭素冷媒が、90重量%以上の二酸化炭素を含有するものである請求項1〜9のいずれかに記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

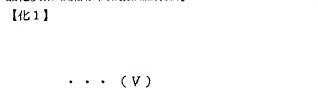
【発明の属する技術分野】 本発明は、二酸化炭素(CO₂)冷媒を使用する冷凍機油組成物に関する。この冷凍機油組成物は、二酸化炭素冷媒を使用する圧縮式冷凍機、具体的にはカーエアコン、冷蔵庫、冷凍庫、空調器、ヒートポンプ等の冷凍、冷暖房設備に使用することができる。

【請求項2】 100℃における動粘度が3〜50 mm²/sであり、粘度指数が90以上である請求項1に記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

【請求項3】 ポリオキシアルキレングリコールが一般式(1)で表される化合物である請求項1又は2に記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

【請求項4】 ポリビニルエーテルが一般式(V)で表される化合物である請求項1〜3のいずれかに記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

【化1】



【0002】

【従来の技術】 一般に、冷凍機、例えば圧縮機、凝縮器、膨張弁、蒸発器からなる圧縮式冷凍機の圧縮式冷凍サイクルは、冷媒と潤滑油との混合液体がこの密閉された系内を循環する構造となっている。このような圧縮式冷凍機には、冷媒として、従来ジクロロフルオロメタン(R-12)やクロロフルオロメタン(R-22)等のクロロフルオロカーボンが用いられており、また、それと併用する多数の潤滑油が製造され使用されてきた。しかるに、従来冷媒として使用されてきたこれらのフロン化合物は、大気中に放出されたときに、成層圏に存在するオゾン層を破壊するなどの環境汚染をもたらすおそれがあることから、最近、世界的にその使用に対する規制が厳しくなりつつある。そのため、新しい冷媒として、1, 1, 1, 2-トリフルオロエタン(R-134a)で代表されるハイドロフルオロカーボンやフルオロカーボンなどが注目されるようになってきた。このハイドロフルオロカーボン等は、オゾン層を破壊するおそれがないが、大気中で寿命が長いので地球温暖化への影響が懸念され、近年このような問題のない自然系冷媒の使用が考えられてきた。

【0003】 一方で、二酸化炭素は環境に対して無害であり、人に対する安全性という観点では優れたものであり、更に、いたる場所で簡単に入手可能、回収不要で非常に安価であるなどの利点を有しており、従来から冷凍機などの冷媒として通常使用されてきたものである。例えば、ポリビニルエーテルが二酸化炭素冷媒用冷凍機油としてシール性等を改良するという開示がある(特開平10-46169号)。しかし、この二酸化炭素冷媒用冷凍機油として有効なポリビニルエーテルでも粘度指数が特徴的に大きくないため、潤滑性確保のため高温側の

粘度を適宜に選定すると、低温側の粘度が大きくなり、動力損失が大きくなるという問題があった。従って、低温においても、粘度上昇の少ない、すなわち粘度指数の大きな冷凍機油が望まれている。また、二酸化炭素冷媒を使用する系は、R-134aなどを用いた系に比べ吐出圧が高く、かつ高温になり、冷凍機油が超臨界状態の二酸化炭素に晒される。そのため、従来一般に使用されている潤滑油を用いて潤滑すると安定性が悪くなって長期の安定使用ができなくなり、また耐摩耗性が不充分になる等潤滑性に劣つてくなど予想外の問題が生じていた。

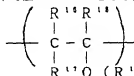
【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記観点からなされたもので、二酸化炭素を主成分とする冷媒下でも良好な潤滑性が高い粘度指数を示す冷凍機油組成物を提供することを第一の目的とする。また、上記の特徴を維持しながら、超臨界状態の二酸化炭素雰囲気下において安定性及び潤滑性に優れ、かつ長期に使用可能な冷凍機油組成物を提供することを第二の目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、ポリオキシア

$R^1 - \{ (OR^2) \}_n - OR^1$ (式中、 R^1 は水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~10のアシル基又は結合部2~6個を有する炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、 R^2 は炭素数2~4のアルキレン基、 R^1 は水素原子、炭素数1~10のアルキル基又は炭素数2~10のアシル基、 n は1~6の整数、 m は $m \times n$ の平均値が6~80となる数)



【0008】(式中、 R^{1a} 、 R^{1b} 及び R^{1c} はそれぞれ水素原子又は炭素数1~8の炭化水素基を示し、それらはいかに同一でも異なってもよく、 R^{1d} は炭素数1~10の二価の炭化水素基、 R^{1e} は炭素数1~20の炭化水素基、 k はその平均値が0~10の数を示し、 $R^{1a} \sim R^{1c}$ は構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なってもよく、また $R^{1d}O$ が複数ある場合には、複数の $R^{1d}O$ は同一でも異なってもよい。) (5) 酸捕捉剤を含有する上記(1)~(4)のいずれかに記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物、(6) 酸捕捉剤を0.005~5.0重量%含有する上記(5)記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物、(7) 塩圧剤を含有する上記

(1)~(6)のいずれかに記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物、(8) 塩圧剤がカルボン酸の金属塩及びリン系塩圧剤から選ばれた1種又は2種以上である上記(7)記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物、(9) 塩圧剤を0.001~5.0重量%含有する上記(7)また

ルキレングリコールをポリビニルエーテルに配合することにより、意外にも、ポリビニルエーテルの粘度指数が向上し良好な潤滑性と高い粘度指数を示す冷凍機油組成物が得られること(第二発明)、及びそのような冷凍機油組成物に特定の添加剤を配合することにより、粘度指数と相溶性を維持しつつ、超臨界状態の二酸化炭素雰囲気下で安定性及び潤滑性を向上できること(第一発明)を見だし、かかる知見に基づいて本発明を完成したものである。すなわち、本発明の要旨は以下の通りである。

【0006】(1) (A) 100℃における動粘度が3~50 mm²/sのポリビニルエーテル40重量%を超え99.1重量%以下、(B) 100℃における動粘度が3~50 mm²/sのポリオキシアルキレングリコール0.1重量%以上40重量%未満との混合物を主成分とする二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物、(2) 100℃における動粘度が3~50 mm²/sであり、粘度指数が90以上である上記(1)記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物、(3) ポリオキシアルキレングリコールが一般式(1)で表される化合物である上記(1)または(2)に記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物、

... (1)

示す。) (4) ポリビニルエーテルが一般式(V)で表される化合物である上記(1)~(3)のいずれかに記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物、

【0007】

【化2】

... (V)

は(8)記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物、及び(10) 二酸化炭素冷媒が、90重量%以上の二酸化炭素を含有するものである上記(1)~(9)のいずれかに記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

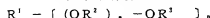
【0009】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施形態について説明する。本出願の第一の発明は、(A) 100℃における動粘度が3~50 mm²/s、好ましくは5~30 mm²/s、特に好ましくは7~20 mm²/sのポリビニルエーテル40重量%を超え99.1重量%以下と、(B) 100℃における動粘度が3~50 mm²/s、好ましくは5~40 mm²/s、より好ましくは7~40 mm²/s、特に好ましくは7~30 mm²/sのポリオキシアルキレングリコール0.1重量%以上40重量%未満との混合物を主成分とする二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物である。

【0010】それぞれの動粘度の限定は、その下限につ

いては混合物である二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物の動粘度を適正に保ち、その潤滑性を発揮するためであり、一方その上限については動力損失により冷凍装置の運転の実用性を損なわないためである。本発明の(A)成分と(B)成分との混合物からなる二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物の動粘度は $3 \sim 50 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、さらには $3 \sim 40 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、特に $7 \sim 30 \text{ mm}^2/\text{s}$ であることが好ましい。また、その粘度指数は90以上、特に95以上であるものが好ましい。冷凍機油組成物の粘度指数が90未満であると、ポリアルキレングリコールを加えた効果が実質上得られておらず、粘度指数を確保する前提が満たされない場合があるからである。

【0011】本発明の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物の(A)成分のポリビニルエーテルと(B)成分のポリ



(式中、 R^1 は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアシル基又は結合部2～6個を有する炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、 R^2 は炭素数2～4のアルキル基、 R^3 は水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数2～10のアシル基、 n は1～6の整数、 m は $m \times n$ の平均値が6～80となる数を示す。)で表される化合物が挙げられる。上記一般式

(1)において、 R^1 及び R^2 の各々における炭素数1～10のアルキル基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。該アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などを挙げることができる。このアルキル基の炭素数が10を超える

と冷媒との相溶性が低下し、相分離を生じる場合がある。好ましいアルキル基の炭素数は1～6である。
【0013】また、 R^1 及び R^2 の各々における炭素数2～10のアシル基のアルキル基部分は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。該アシル基のアルキル基部分の具体例としては、上記アルキル基の具体例として挙げた炭素数1～9の種々の基を同様に挙げることができる。該アシル基の炭素数が10を超えると冷媒との相溶性が低下し、相分離を生じる場合がある。好ましいアシル基の炭素数は2～6である。 R^1 及び R^2 が、いずれもアルキル基又はアシル基である場合には、 R^1 と R^2 は同一であってもよいし、たがいに異なっている。さらには n が2以上の場合は、1分子中の複数の R^1 は同一であってもよいし、異なっている。

【0014】 R^1 が結合部位2～6個を有する炭素数1～10の脂肪族炭化水素基である場合、この脂肪族炭化水素基は鎖状のものであってもよいし、環状のものであってもよい。結合部位2個を有する脂肪族炭化水素基としては、例えばエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシル基、ヘプチレン基、オク

オキシアルキレングリコールとの混合割合は、(A)成分が40重量%を超え99.1重量%以下に対して(B)成分が0.1重量%以上40重量%未満、好ましくは(A)成分が60重量%を超え97重量%以下に対して(B)成分が3重量%以上40重量%未満、更に好ましくは(A)成分が60重量%を超え95重量%以下に対して(B)成分が5重量%以上40重量%未満である。

(B)成分が上記範囲より少ないと冷凍機油組成物の粘度指数の改善効果が充分で得られない。また、上記範囲より多過ぎると2層分離温度の低下(不溶域の拡大)を招くこととなる。

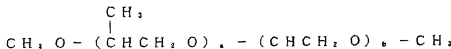
【0012】本発明において(B)成分として用いるポリオキシアルキレングリコールとしては、例えば一般式(1)

チレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシル基などが挙げられる。また、結合部位2～6個を有する脂肪族炭化水素基としては、例えばトリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール；1, 2, 3-トリヒドロキシシクロヘキサン；1, 3, 5-トリヒドロキシシクロヘキサンなどの多価アルコールから水酸基を除いた残基を挙げることができる。この脂肪族炭化水素基の炭素数が10を超えるると冷媒との相溶性が低下し、層分離が生じる場合がある；好ましい炭素数は2～6である。本発明においては、上記 R^1 及び R^2 は少なくとも一つがアルキル基、特に炭素数1～3のアルキル基であることが好ましく、とりわけメチル基であることが粘度特性の点から好ましい。更には、上記と同様の理由から R^1 及び R^2 の両方がアルキル基、特にメチル基であることが好ましい。

【0015】前記一般式(1)中の R^1 は炭素数2～4のアルキル基であり、繰返し単位のオキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基が挙げられる。1分子中のオキシアルキレン基は同一であってもよいし、2種以上のオキシアルキレン基が含まれていてもよい。とりわけ、オキシエチレン基(EO)とオキシプロピレン基(PO)を含む共重合体が好ましく、このような場合、焼付荷重、粘度特性の点からEO/(PO+EO)の値が0.1～0.8の範囲にあることが好ましく、また、吸湿性の点からはEO/(PO+EO)の値が0.3～0.6の範囲にあることが好ましい。前記一般式(1)中の n は1～6の整数で、 R^1 の結合部位の数に応じて定められる。例えば R^1 がアルキル基やアシル基の場合、 n は1であり、 R^1 が結合部位2, 3, 4, 5及び6個を有する脂肪族炭化水素基である場合、 n はそれぞれ2, 3, 4, 5及び6となる。また、 m は $m \times n$ の平均値が6～80となる数であり、 $m \times n$ の平均値が前記範囲を逸脱すると本発明の目的は十分に達せられないことがある。

【0016】前記一般式(1)で表されるポリアルキレングリコールは、末端に水酸基を有するポリアルキレングリコールを包含するものであり、該水酸基の含有量が全末端基に対して50モル%以下になるような割合であれば、含有していても好適に使用することができる。この水酸基の含有量が50モル%を超えると吸湿性が增大し、粘度指数が低下するの好ましくない。このようなポリアルキレングリコールとしては、一般式

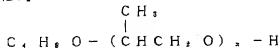
【0017】



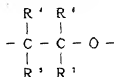
(式中、a及びbは、それぞれ1以上で、かつそれらの合計が6～80となる数を示す。)で表されるポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテルが経済性及び効果の点で好適であり、また一般式

【0019】

【化5】



(式中、xは6～80の数を示す。)で表されるポリオ

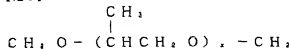


【R'～R''はそれぞれ水素原子、炭素数1～10の一価の炭化水素基または一般式(III)



【0022】(R'及びR''はそれぞれ水素原子、炭素数1～10の一価炭化水素基又は炭素数2～20のアルコキシアルキル基を示し、R'''は炭素数2～5のアルキレン基、アルキル基を置換基として有する総炭素数2～5の置換アルキレン基又はアルコキシアルキル基を置換基として有する総炭素数4～10の置換アルキレン基を示し、nは0～20の整数、R'''は炭素数1～10の一価炭化水素を示す。)で表される基であり、R'～R''の少なくとも1つが一般式(III)で表される基である)で表される構成単位を少なくとも1個有するポリオキシアルキレングリコール誘導体を使用することができる。ここで、R'～R''はそれぞれ水素原子、炭素数1～10の一価の炭化水素基または上記一般式(III)で表わされるものであるが、炭素数1～10の一価炭化水素基としては、炭素数6以下の一価の炭化水素基を好

【化3】



(式中、xは6～80の数を示す。)で表されるポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル、一般式

【0018】

【化4】

キシプロピレングリコールモノブチルエーテル、さらにはポリオキシプロピレングリコールジセオレートなどが、経済性等の点で好適である。なお、前記一般式

(1)で表されるポリアルキレングリコールについては、特開平2-305893号公報に詳細に記載されたものをいずれも使用することができる。本発明において

は、上記ポリオキシアルキレングリコールとして、一般

式(II)

【0020】

【化6】

... (II)

【0021】

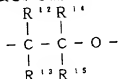
【化7】

ましく使用でき、特に炭素数3以下のアルキル基が最適である。

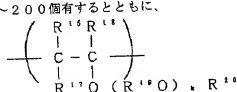
【0023】また一般式(III)において、R'およびR''はそれぞれ水素原子、炭素数1～10の一価の炭化水素基または炭素数2～20のアルコキシアルキル基を示すが、これらの中で炭素数3以下のアルキル基または炭素数6以下のアルコキシアルキル基が好ましい。R'''は炭素数2～5のアルキレン基、アルキル基を置換基として有する総炭素数2～5の置換アルキレン基又はアルコキシアルキル基を置換基として有する総炭素数4～10の置換アルキレン基を示すが、好ましくは炭素数6以下のエチレン基及び置換エチレン基である。R'''は炭素数1～10の一価炭化水素基を示すが、これらの中で炭素数6以下の炭化水素基が好ましく、炭素数3以下の炭化水素基が特に好ましい。なお、前述の一般式(1)

9
1)における $R^4 \sim R^7$ のうち少なくとも1つは、一般式(111)で表される基である。特に、 R^4 及び R^5 のいずれか一つが一般式(111)の基であって、 R^4 及び R^5 の残りの一つ及び R^6 、 R^7 がそれぞれ水素原子または炭素数1～10の一価炭化水素基であるのが好ましい。

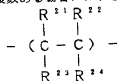
【0024】上記ポリオキシアルキレングリコール誘導体は、前記一般式(11)で表される構成単位を少なく



【0026】 $[R^{12} \sim R^{15}]$ はそれぞれ水素又は炭素数1～3のアルキル基を示す。]で表される構成単位からなる共重合体の三種類に大別することができる。上記単独重合体の好適例は、一般式(11)で表される構成単位Aを1～200個有するとともに、末端基がそれぞれ水酸基、炭素数1～10のアシルオキシ基、炭素数1～10のアルコキシ基あるいはアリーロキシ基からなるものをあげることができる。一方、共重合体の好適例は、一般式(11)で表される二種類の構成単位A、Bをそれぞれ1～200個有するか、あるいは一般式(11)で表される構成単位Aを1～200個と一般式(111)で表される構成単位Cを1～200個有するとともに、



【0028】(式中、 R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらはたがいにも異なってもよく、また R^{19} は炭素数1～10の二価の炭化水素基、 R^{20} は炭素数1～20の炭化水素基、 k はその平均値が0～10の数を示し、 $R^{16} \sim R^{19}$ は構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なってもよく、また $R^{20}O$ が複数ある場合には、複数の R



【0030】(式中、 $R^{21} \sim R^{24}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、それらはたがいにも異なってもよく、また $R^{25} \sim R^{28}$ は構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なってもよい。)で表される構成単位を有するブロック又はランダム共重合体からなるポリビニルエーテル系化合物も使用することができる。上記一般式(V)における R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8、好

とも1つ含有するものであるが、より詳しくはこの一般式(11)の構成単位からなる単独重合体、一般式(11)で表される2つ以上の異なる構成単位からなる共重合体、及び一般式(11)の構成単位と他の構成単位、例えば一般式(1V)

【0025】

【化8】

... (IV)

末端基がそれぞれ水酸基、炭素数1～10のアシルオキシ基、炭素数1～10のアルコキシ基あるいはアリーロキシ基からなるものをあげることができる。これらの共重合体には、構成単位Aと構成単位B(あるいは構成単位C)との交互重合、ランダム共重合、ブロック共重合体あるいは構成単位Aの主鎖に構成単位Bがグラフト結合したグラフト共重合体など様々なものがある。次に、本発明の(A)成分に用いるポリビニルエーテルとしては、例えば、一般式(V)

【0027】

【化9】

... (V)

^{19}O は同一でも異なってもよい。)で表される構成単位を有するポリビニルエーテル系化合物が挙げられる。また、上記一般式(V)で表される構成単位と、一般式(V1)

【0029】

【化10】

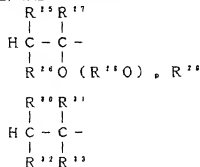
... (VI)

もしくは1～4の炭化水素基を示し、それらはたがいにも異なってもよい。ここで炭化水素基とは、具体的にはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種

ジメチルシクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、各種メチルフェニル基、各種エチルフェニル基、各種ジメチルフェニル基のアリール基、ベンジル基、各種フェニルエチル基、各種メチルベンジル基のアリールアルキル基を示す。なお、これらの R^{14} 、 R^{11} 、 R^{12} としては、特に酸素原子が好ましい。

【0031】一方、一般式(V)中の R^{15} は、炭素数1~10、好ましくは2~10の二価の炭化水素基を示すが、ここで炭素数1~10の二価の炭化水素基とは、具体的にはメチレン基；エチレン基；フェニルエチレン基；1,2-プロピレン基；2-フェニル-1,2-プロピレン基；1,3-プロピレン基；各種ブチレン基；各種ペンチレン基；各種ヘキシル基；各種ヘプチレン基；各種オクチレン基；各種ノニレン基；各種デシレン基の二価の脂肪族基、シクロヘキサン；メチルシクロヘキサン；エチルシクロヘキサン；ジメチルシクロヘキサン；プロピルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素に2個の結合部位を有する脂環式基、各種フェニレン基；各種メチルフェニレン基；各種エチルフェニレン基；各種ジメチルフェニレン基；各種ナフチレン基などの二価の芳香族炭化水素基、トルエン；キシレン；エチルベンゼンなどのアルキル芳香族炭化水素のアルキル基部分と芳香族部分にそれぞれ一価の結合部位を有するアルキル芳香族基、キシレン；ジエチルベンゼンなどのポリアルキル芳香族炭化水素のアルキル基部分に結合部位を有するアルキル芳香族基などがある。これらの中で炭素数2から4の脂肪族基が特に好ましい。

【0032】なお、一般式(V)における k は R^{14} Oの繰返し数を示し、その平均値が0~10、好ましくは0~5の範囲の数である。 R^{14} Oが複数ある場合には、複数の R^{14} Oは同一でも異なってもよい。さらに、一般式(V)における R^{14} は炭素数1~20、好ましくは1~10の炭化水素基を示すが、この炭化水素基とは、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種プロピルシクロヘキ



【0036】(式中、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{11} は、それぞれ

シル基、各種ジメチルシクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、各種メチルフェニル基、各種エチルフェニル基、各種ジメチルフェニル基、各種プロピルフェニル基、各種トリメチルフェニル基、各種ブチルフェニル基、各種ナフチル基などのアリール基、ベンジル基、各種フェニルエチル基、各種メチルベンジル基、各種フェニルプロピル基、各種フェニルブチル基のアリールアルキル基などを示す。なお、該 R^{14} 、 R^{15} は構成単位毎に同一であっても異なってもよい。

【0033】上記一般式(V)で表される構成単位を有するポリビニルエーテル系化合物(1)は、その炭素/酸素モル比が4.2~7.0の範囲にあるものが好ましい。このモル比が4.2未満では、吸湿性が高く、また7.0を超えると、冷媒との相溶性が低下する場合がある。上記一般式(V1)において、 R^{21} ~ R^{24} は、それぞれ酸素原子又は炭素数1~20の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。ここで、炭素数1~20の炭化水素基としては、上記一般式(V)における R^{14} の説明において例示したものと同一ものを挙げることができる。なお、 R^{21} ~ R^{24} は構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なってもよい。

【0034】一般式(V)で表される構成単位と一般式(V1)で表される構成単位とを有するブロック又はランダム共重合体からなるポリビニルエーテル系化合物(2)は、その炭素/酸素モル比が4.2~7.0の範囲にあるものが好ましく用いられる。このモル比が4.2未満では吸湿性が高く、7.0を超えると冷媒との相溶性が低下する場合がある。さらに本発明においては、上記ポリビニルエーテル系化合物(1)と上記ポリビニルエーテル系化合物(2)との混合物も使用することができる。本発明に用いられるポリビニルエーテル系化合物(1)及び(2)は、それぞれ対応するビニルエーテル系モノマーの重合、及び対応するオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーと対応するビニルエーテル系モノマーとの共重合により製造することができる。本発明に用いられるポリビニルエーテル系化合物としては、次の末端構造を有するもの、すなわちその一つの末端が、一般式(V11)又は(V111)

【0035】

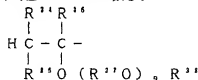
【化11】

... (VII)

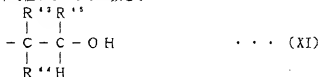
... (VIII)

50 酸素原子又は炭素数1~8の炭化水素基を示し、 R^{24} 、

R^{16} 及び R^{17} はたがいにも同一でも異なってもよく、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} は、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} はたがいにも同一でも異なってもよい。 R^{24} は炭素数1～10の二価の炭化水素基、 R^{25} は炭素数1～20の炭化水素基、 p はその平均値が0～10の数を示



【0038】(式中、 R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、 R^{19} 、 R^{20} 及び R^{21} はたがいにも同一でも異なってもよく、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} は、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 R^{26} 、 R^{27} 及び R^{28} はたがいにも同一でも異なってもよい。 R^{29} は炭素数1～10の二価の炭化水素基、 R^{30} は炭素数1～20の炭化水素基、 q はその平均値が0～10の数を示



【0040】(式中、 R^{19} 、 R^{20} 及び R^{21} は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらはたがいにも同一でも異なってもよい。)で表される構造を有するものが好ましい。このようなポリビニルエーテル系化合物の中で、特に次に挙げるものが本発明においては好適である。

(1) その一つの末端が一般式(VI I)又は(VI I I)で表され、かつ残りの末端が一般式(IX)又は(X)で表される構造を有し、一般式(V)における R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} が共に水素原子、 k が0～4の数、 R^{19} が炭素数2～4の二価の炭化水素基及び R^{20} が炭素数1～20の炭化水素基であるもの。

(2) 一般式(V)で表される構成単位のみを有するものであって、その一つの末端が一般式(VI I)で表され、かつ残りの末端が一般式(IX)で表される構造を有し、一般式(V)における R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} が共に水素原子、 k が0～4の数、 R^{19} が炭素数2～4の二価の炭化水素基及び R^{20} が炭素数1～20の炭化水素基であるもの。

し、 $R^{19}O$ が複数ある場合には、複数の $R^{19}O$ は同一でも異なってもよい。)で表され、かつ残りの末端が一般式(IX)又は(X)で表される構造を有するもの、及びその一つの末端が、上記一般式(VI I)又は(VI I I)で表され、かつ残りの末端が一般式(XI)で表される構造を有し、一般式(V)における R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} が共に水素原子、 k が0～4の数、 R^{19} が炭素数2～4の二価の炭化水素基及び R^{20} が炭素数1～20の炭化水素基であるもの。

【0037】

【化12】

...

...

し、 $R^{19}O$ が複数ある場合には、複数の $R^{19}O$ は同一でも異なってもよい。)で表される構造を有するもの、及びその一つの末端が、上記一般式(VI I)又は(VI I I)で表され、かつ残りの末端が一般式(XI)で表される構造を有し、一般式(V)における R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} が共に水素原子、 k が0～4の数、 R^{19} が炭素数2～4の二価の炭化水素基及び R^{20} が炭素数1～20の炭化水素基であるもの。

【0039】

【化13】

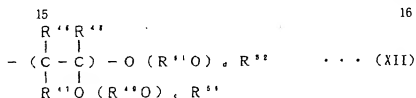
...

【0041】(3) その一つの末端が一般式(VI I)又は(VI I I)で表され、かつ残りの末端が一般式(XI)で表される構造を有し、一般式(V)における R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} が共に水素原子、 k が0～4の数、 R^{19} が炭素数2～4の二価の炭化水素基及び R^{20} が炭素数1～20の炭化水素基であるもの。

(4) 一般式(V)で表される構成単位のみを有するものであって、その一つの末端が一般式(VI I)で表され、かつ残りの末端が一般式(X)で表される構造を有し、一般式(V)における R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} が共に水素原子、 k が0～4の数、 R^{19} が炭素数2～4の二価の炭化水素基及び R^{20} が炭素数1～20の炭化水素基であるもの。また本発明においては、前記一般式(V)で表される構成単位を有し、その一つの末端が一般式(VI I)で表され、かつ残りの末端が一般式(XI I)で表される構造を有し、一般式(V)における R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} が共に水素原子、 k が0～4の数、 R^{19} が炭素数2～4の二価の炭化水素基及び R^{20} が炭素数1～20の炭化水素基であるもの。

【0042】

【化14】



【0043】(式中、 $\text{R}^{\text{R}^{\text{R}}}$ 、 $\text{R}^{\text{R}^{\text{R}}}$ 及び $\text{R}^{\text{R}^{\text{R}}}$ は、それぞれ酸素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらは互いに同一であっても異なってもよく、 $\text{R}^{\text{R}^{\text{R}}}$ 及び $\text{R}^{\text{R}^{\text{R}}}$ はそれぞれ炭素数2～10の二価の炭化水素基を示し、それらは互いに同一であっても異なってもよく、 $\text{R}^{\text{R}^{\text{R}}}$ 及び $\text{R}^{\text{R}^{\text{R}}}$ はそれぞれ炭素数1～10の炭化水素基を示し、それらは互いに同一であっても異なってもよく、c及びdはそれぞれその平均値が0～10の数

よく、また複数の $\text{R}^{\text{R}^{\text{R}}}$ がある場合には複数の $\text{R}^{\text{R}^{\text{R}}}$ は同一であっても異なってもよいし、複数の $\text{R}^{\text{R}^{\text{R}}}$ がある場合には複数の $\text{R}^{\text{R}^{\text{R}}}$ は同一であっても異なってもよい。)で表される構造を有するポリビニルエーテル系化合物も使用することができる。さらに、本発明においては、一般式(XIII)又は(XIV)

【0044】

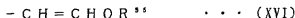
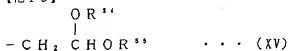
【化15】



(式中、 $\text{R}^{\text{R}^{\text{R}}}$ は炭素数1～8の炭化水素基を示す。)で表される構成単位からなり、かつ重量平均分子量が300～5,000であって、片末端が一般式(XV)又は(XVI)

【0045】

【化16】



【0046】(式中、 $\text{R}^{\text{R}^{\text{R}}}$ は炭素数1～3のアルキル基、 $\text{R}^{\text{R}^{\text{R}}}$ は炭素数1～8の炭化水素基を示す。)で表される構造を有するアルキルビニルエーテルの単独重合物又は共重合物からなるポリビニルエーテル系化合物も使用することができる。なお、上記のポリビニルエーテルについては、特開平6-128578号又は特開平6-234814号、特開平6-234815号各公報及び特願平5-303736号明細書のそれぞれに詳細に記載されているものをいずれも使用することができる。本出願第一の発明の冷凍機油組成物は、(A)成分、

(B)成分を特定割合で配合した混合物を主成分とすればよく、上記以外のポリオールエステル等のポリエステル、炭酸エステル、鉱油、ポリ- α -オレフィン等の炭化水素等を含んでいてもよい。また、本出願第二の発明は、上記第一の発明の冷凍機油組成物にさらに酸捕捉剤又は、酸捕捉剤と極圧剤とを配合した組成物である。

【0047】本発明においては、酸捕捉剤を配合するこ

とにより冷媒との相溶性を維持しつつ、超臨界状態の二酸化炭素に晒された状況で安定性を向上できる。さらに極圧剤を併用すれば、安定性を向上し潤滑性を向上できる。本発明に用いられる酸捕捉剤としては、例えば、フェニルグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエーテル、アルキレングリコールグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキサイド、 α -オレフィンオキサイド、エポキシ化大豆油などのエポキシ化合物を挙げることができる。中でも相溶性の点でフェニルグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエーテル、アルキレングリコールグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキサイド、 α -オレフィンオキサイドが好ましい。

【0048】このアルキルグリシジルエーテルのアルキル基、及びアルキレングリコールグリシジルエーテルのアルキレン基は、分岐を有していてもよく、炭素数は通常3～30、好ましくは4～24、特に6～16のものである。また、 α -オレフィンオキサイドは全炭素数が一般に4～30、好ましくは4～24、特に6～16のものを使用する。本発明においては、上記酸捕捉剤は一種で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、その配合量は、組成物に対して、0.005～5重量%、特に0.05～3重量%の範囲が好ましい。この量が0.005重量%未満ではこれを配合した効果が発揮でない恐れがあり、また5重量%を超えるとスラッジ発生要因となるおそれがあるため好ましくない。極圧剤としては、カルボン酸の金属塩が挙げられる。ここでいうカルボン酸の金属塩は、好ましくは炭素数3～60のカルボン酸、さらに炭素数3～30、特に12

～30の脂肪酸の金属塩である。また、前記脂肪酸のグアイ酸やトリマー酸並びに炭素数3～30のジカルボン酸の金属塩を挙げることができる。これらのうち炭素数12～30の脂肪酸及び炭素数3～30のジカルボン酸の金属塩が特に好ましい。

【0049】一方、金属塩を構成する金属としてはアルカリ金属又はアルカリ土類金属が好ましく、特にアルカリ金属が最適である。上記カルボン酸の金属塩を構成するカルボン酸としては、各種のものがあり、例えば、脂肪族飽和モノカルボン酸、脂肪族不飽和カルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、芳香族カルボン酸などが挙げられる。さらに具体例を挙げると、脂肪族飽和モノカルボン酸としては、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸：ラウリン酸；ミリスチン酸；パルミチン酸；ステアリン酸；アラキシン酸、セロチン酸、ラクセチン酸等の直鎖飽和酸、あるいはイソペンタン酸、2-メチルペンタン酸、2-メチルブタン酸、2、2-ジメチルブタン酸、2-メチルヘキサン酸、5-メチルヘキサン酸、2、2-ジメチルヘブタン酸、2-エチル-2-メチルブタン酸、2-エチルヘキサン酸、ジメチルヘキサン酸、2-n-プロピルペンタン酸、3、5、5-トリメチルヘキサン酸、ジメチルオktan酸、イソトリデカン酸、イソミリスチン酸、イソステアリン酸、イソアラキシン酸、イソヘキサン酸等の分岐脂肪酸が挙げられる。また、不飽和カルボン酸としては、パルミトレイン酸、オレイン酸、エリジン酸、リノール酸、リノレン酸など、更にはリシノール酸などの不飽和ヒドロキシ酸が挙げられる。また、脂肪族ジカルボン酸としてはアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸が挙げられ、芳香族カルボン酸としては安息香酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメット酸などが挙げられる。また、ナフテン酸などの脂環式脂肪酸を用いることもできる。上記のカルボン酸は2種以上組み合わせ用いてもよい。

【0050】カルボン酸の金属塩を構成する金属も特に制限なく各種のものが挙げられる。例えば、リチウム、カリウム、ナトリウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムなどのアルカリ土類金属、その他の金属として亜鉛、ニッケル、アルミニウムなどを挙げることができる。好ましい金属は、アルカリ金属及びアルカリ土類金属であり、特にアルカリ金属が最適である。上記カルボン酸1種あたりに配合される金属は1種に限らず2種以上であってもよい。本発明の冷凍機油組成物において、上記カルボン酸の金属塩の配合量は0.001～5重量％、特に0.005～3重量％が好ましい。0.001重量％未満の場合、耐摩耗が充分でなく、5重量％を超えると安定性を低下させることがあるので好ましくない。

【0051】カルボン酸の金属塩を配合する本発明の組成物を製造する方法は、上記(A)、(B)からなる冷凍機油組成物(基油)に、カルボン酸の金属塩を配合す

ればよく、様々な方法によることができる。しかし、基油に対するカルボン酸の金属塩の溶解性を向上させるために、以下の方法で組成物を製造することが有効である。まず、カルボン酸の金属塩を予め溶解させておくため、溶媒にカルボン酸と水酸化アルカリとを投入して、室温あるいは加温下で反応させて、カルボン酸の金属塩を溶媒に溶解あるいは分散した状態を形成する。次に、上記溶媒に溶解、分散しているカルボン酸の金属塩をそのまま基油に配合し、混合、分散する。このように、カルボン酸の金属塩を予め溶媒に溶解あるいは分散させ、しかる後に、基油に上記金属塩溶液あるいは分散液を配合することにより、効率よく目的の組成物を製造することができる。

【0052】ここにいる溶媒には、種々のものがあり、例えば、一価アルコール類としてはn-ブチルアルコール；iso-ブチルアルコール；sec-ブチルアルコール；t-ブチルアルコール；n-アミルアルコール；iso-アミルアルコール；sec-アミルアルコール；n-ヘキシルアルコール；メチルアミルアルコール；エチルブチルアルコール；ヘブチルアルコール；n-オクチルアルコール；sec-オクチルアルコール；2-エチルヘキシルアルコール；iso-オクチルアルコール；n-ノニルアルコール；2、6-ジメチル-4-ヘプタノール；n-デシルアルコール；シクロヘキサノールなど、グリコール類及び多価アルコール類としてはエチレングリコール；ジエチレングリコール；トリエチレングリコール；テトラエチレングリコール；プロピレングリコール；ジプロピレングリコール；1、4-ブチレングリコール；2、3-ブチレングリコール；ヘキセングリコール；オクチレングリコール；グリセリンなど、セロソルブ類としてはエチレングリコールモノメチルエーテル；エチレングリコールエチルエーテル；エチレングリコールジエチルエーテル；エチレングリコールベンジルエーテル；エチレングリコールエチルヘキシルエーテル；ジエチレングリコールエチルエーテル；ジエチレングリコールジエチルエーテル；ジエチレングリコールブチルエーテル；ジエチレングリコールメチルエーテル；エチレングリコールエチルエーテル；プロピレングリコールエチルエーテル；プロピレングリコールブチルエーテル；ジプロピレングリコールメチルエーテル；ジプロピレングリコールエチルエーテル；トリプロピレングリコールメチルエーテル；テトラエチレングリコールジメチルエーテル；テトラエチレングリコールジブチルエーテルなどが挙げられる。さらに、クラウンエーテル類としてはベンゾ-15-クラウン-5、ベンゾ-12-クラウン-4、ベンゾ-18-クラウン-6、ジベンゾ-18-クラウン-6など、ケトン類としてはエチルブチルケトン、ジプロピルケト

ン、メチルアミノケトン、メチルヘキシルケトン、ジイソブチルケトンなど、脂肪酸類としては前記炭素数3～30の脂肪酸などが挙げられる。以上の溶媒に溶解、分散させる上記金属塩の濃度は、特に限定されるものではなく、各状況に応じて適宜測定すればよい。

【0053】また、本発明に用いられる極圧剤としては、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、亜リン酸エステル、酸性亜リン酸エステル及びこれらのアミン塩などのリン系極圧剤をも挙げることができる。リン酸エステルとしては、トリアルキルホスフェート、トリアルキルホスフェート、トリアルキルアルキルホスフェート、トリアルケニルホスフェートなどがあり、具体的には、例えばトリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、ベンジルジフェニルホスフェート、エチルジフェニルホスフェート、トリブチルホスフェート、エチルジブチルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、ジクレジルフェニルホスフェート、エチルフェニルジフェニルホスフェート、ジエチルフェニルフェニルホスフェート、プロピルフェニルジフェニルホスフェート、ジプロピルフェニルフェニルホスフェート、トリエチルフェニルホスフェート、トリプロピルフェニルホスフェート、ブチルフェニルジフェニルホスフェート、ジブチルフェニルフェニルホスフェート、トリブチルフェニルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリデシルホスフェート、トリラウリルホスフェート、トリミリスチルホスフェート、トリパルミチルホスフェート、トリステアリルホスフェート、トリオレイルホスフェートなどを挙げることができる。酸性リン酸エステルとしては、具体的には、例えば2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、エチルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、オレイルアシッドホスフェート、テトラコシルアシッドホスフェート、イソデシルアシッドホスフェート、ラウリルアシッドホスフェート、トリデシルアシッドホスフェート、ステアリルアシッドホスフェート、イソステアリルアシッドホスフェートなどを挙げることができる。

【0054】亜リン酸エステルとしては、具体的には、例えばトリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリ(ノニルフェニル)ホスファイト、トリ(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリイソオクチルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、トリステアリルホスファイト、トリオレイルホスファイト、2-エチルヘキシルジフェニルホスファイトなどを挙げることができる。

【0055】酸性亜リン酸エステルとしては、具体的には、例えばジブチルハイドロゲンホスファイト、ジラウリルハイドロゲンホスファイト、ジオレイルハイドロゲ

ンホスファイト、ジステアリルハイドロゲンホスファイト、ジフェニルハイドロゲンホスファイトなどを挙げることができる。さらに、これらとアミン塩を形成するアミン類としては、例えば一般式(XV11)、

$$R_3N \cdot H^+ \cdot X^- \quad \cdots (XV11)$$

(式中、Rは炭素数3～30のアルキル基もしくはアルケニル基、炭素数6～30のアリール基もしくはアラキル基又は炭素数2～30のヒドロキシアルキル基を示し、sは1、2又は3を示す。また、Rが複数ある場合、複数のRは同一でも異なってもよい。)で表されるモノ置換アミン、ジ置換アミン又はトリ置換アミンが挙げられる。上記一般式(XV11)におけるRのうちの炭素数3～30のアルキル基もしくはアルケニル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。

【0056】ここで、モノ置換アミンの例としては、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、ベンジルアミンなどを挙げることができ、ジ置換アミンの例としては、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジオクチルアミン、ジラウリルアミン、ジステアリルアミン、ジオレイルアミン、ジベンジルアミン、ステアリル・モノエタノールアミン、デシル・モノエタノールアミン、ヘキシル・モノプロパノールアミン、ベンジル・モノエタノールアミン、フェニル・モノエタノールアミン、トリル・モノプロパノールなどを挙げることができる。また、トリ置換アミンの例としては、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリオクチルアミン、トリラウリルアミン、トリステアリルアミン、トリオレイルアミン、トリベンジルアミン、ジオレイル・モノエタノールアミン、ジラウリル・モノプロパノールアミン、ジオクチル・モノエタノールアミン、ジヘキシル・モノプロパノールアミン、ジブチル・モノプロパノールアミン、オレイル・ジエタノールアミン、ステアリル・ジプロパノールアミン、ラウリル・ジエタノールアミン、オクチル・ジプロパノールアミン、ブチル・ジエタノールアミン、ベンジル・ジエタノールアミン、フェニル・ジエタノールアミン、トリル・ジプロパノールアミン、キシリル・ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミンなどを挙げることができる。

【0057】これらのリン系極圧剤の中で、極圧性、摩擦特性などの点からトリクレジルホスフェート、トリ(ノニルフェニル)ホスファイト、ジオレイルハイドロゲンホスファイト、2-エチルヘキシルジフェニルホスファイトが特に好ましい。さらに、上記以外の極圧剤としては、例えば、硫化油脂、硫化脂肪酸、硫化エステル、硫化オレフィン、ジヒドロカルビルポリサルファイド、チオカーバメート類、チオテルペン類、ジアルキル

チオジプロピオネート類などの硫黄系極圧剤を挙げることができる。ここで、硫化油脂は硫黄や硫黄含有化合物と油脂（ラード油、鯨油、植物油、魚油等）を反応させて得られるものであり、その硫黄含有量は特に制限はないが、一般に5〜30重量%のものが好適である。その具体例としては、硫化ラード、硫化なたね油、硫化ひまし油、硫化大豆油、硫化米ぬか油などを挙げることができる。硫化脂肪酸の例としては、硫化オレイン酸などや硫化エステルの例としては、硫化オレイン酸メチルや硫化米ぬか脂肪酸オクチルなどを挙げることができる。

【0058】硫化オレフィンとしては、例えば、下記の一般式（XVII）



（式中、 R^{16} は炭素数2〜15のアルキル基、 R^{17} は炭素数2〜15のアルキル基又はアルキル基を示し、 t は1〜8の整数を示す。）で表される化合物などを挙げることができる。この化合物は、炭素数2〜15のオレフィン又はその二〜四量体を、硫黄、塩化硫黄等の硫化剤と反応させることによって得られ、該オレフィンとしては、プロピレン、イソブテン、ジイソブテンなどが好ましい。また、ジドコカルビルポリサルファイドは、下記の一般式（XIX）



（式中、 R^{18} 及び R^{19} は、それぞれ炭素数1〜20のアルキル基又は環状アルキル基、炭素数6〜20のアリール基、炭素数7〜20のアルキルアリール基又は炭素数7〜20のアリールアルキル基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよく、 u は2〜8の整数を示す。）で表される化合物である。ここで、 R^{18} 及び R^{19} がアルキル基の場合、硫化アルキルと呼ばれる。

【0059】上記一般式（XIX）における R^{18} 及び R^{19} の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプタシル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基、各種ドデシル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、フェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基、フェニル基などなどを挙げることができる。このジドコカルビルポリサルファイドとしては、例えば、ジベンジルポリサルファイド、 $tert$ -ブチルポリサルファイド、ジドデシルポリサルファイド、 $tert$ -ブチルポリサルファイド、ジオクチルポリサルファイド、ジフェニルポリサルファイド、ジシクロヘキシルポリサルファイドなどを好ましく挙げることができる。

【0060】さらに、チオカーバート類としては、例えば、ジシジチオカーバートなどを、チオテルペン類としては、例えば、五硫化リンとビネンの反応物を、ジアルキルチオジプロピオネート類としては、例えば、

ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネートなどを挙げることができる。本発明においては、上記極圧剤は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。好ましい態様は、カルボン酸の金属塩及びリン系極圧剤から選ばれた1種又は2種以上、特にカルボン酸の金属塩及びリン系極圧剤を併用するのが好ましい。この場合もカルボン酸の金属塩、リン系極圧剤は各々1種又は2種以上配合する。上記リン系極圧剤以下の極圧剤の配合量は、組成物中に0.001〜5重量%、特に0.01〜3重量%の範囲が好ましい。この量が0.001重量%未満では潤滑性が不足するおそれがあり、また5重量%を超えるとスラッジ発生を促進するおそれがある。

【0061】本発明の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物には、更に、酸化防止剤を添加することができる。酸化防止剤としては、2,6-ジ- $tert$ -ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ- $tert$ -ブチル-4-エチルフェノール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6- $tert$ -ブチルフェノール)等のフェノール系、フェニル- α -ナフチルアミン、フェニル- β -ナフチルアミン、 N,N' -ジフェニル- p -フェニレンジアミン等のアミン系の酸化防止剤を配合するのが好ましい。酸化防止剤は、組成物中に0.01〜5重量%、好ましくは0.05〜3重量%配合する。この量が0.01未満では効果が不十分な場合があり、5重量%を超えても効果の向上が期待できない。前記の酸捕捉剤、極圧剤、とともに上記酸化防止剤を配合すると、超臨界状態にある二酸化炭素に晒される冷凍機油の安定性をさらに向上させる効果がある。

【0062】本発明の冷凍機油組成物には、本発明の目的を阻害しない範囲で、他の、公知の各種の添加剤、例えば、ベンゾトリアゾールやその誘導体、例えば N,N' -ジアルキル（炭素数3〜12のアルキル基）アミノメチル）トリシアゾールなどの銅不活性化剤、シリコーン油やフッ化シリコーン油などの消泡剤などを適宜配合することができる。これらの添加剤は、冷凍機油組成物中に、0.001〜3重量%の量で含有される。

本発明においては、二酸化炭素冷媒とは二酸化炭素を主成分とするものであればよく、これに、プロパン、イソブタン等の炭化水素冷媒、アンモニア系冷媒、1,1,1,2-テトラフルオロカーボン（ $R-134a$ ）で代表されるハイドロフルオロカーボン、フルオロカーボン等のフロン系冷媒等を含む冷媒であってもよい。これらの場合でも、二酸化炭素を主成分、特に好ましくは90重量%以上含有する限り本発明の効果を発揮することができる。

【0063】本発明の冷凍機油組成物を使用する冷凍機の潤滑方法において、前記二酸化炭素冷媒と冷凍機油組成物の使用量については、冷媒/冷凍機油組成物の重量

比で99/1~10/90、更に95/5~30/70の範囲にあることが好ましい。冷媒の量が上記範囲よりも少ない場合は冷凍能力の低下が見られ、また上記範囲よりも多い場合は潤滑性能が低下し好ましくない。本発明の冷凍機油組成物は、種々の冷凍機に使用可能であるが、特に、圧縮型冷凍機の圧縮式冷凍サイクルに好ましく適用できる。例えば、本発明の冷凍機油組成物は、例えば添付図1~4の各々で示されるような油分離器及び/又はホットガスラインを有する圧縮式冷凍サイクルに適用する場合にもその効果を有効に奏する。通常、圧縮式冷凍サイクルは、圧縮機—凝縮機—膨張弁—蒸発器からなる。また、冷凍機用の潤滑油は、一般に、冷凍機に使用される冷媒と相溶性が良好なものが使用される。しかし、上記の冷凍サイクルで二酸化炭素を主成分とする冷媒を用いたときに、冷凍機を一般に使用されている冷凍機油で潤滑すると、耐摩耗性が不十分であったり、安定性が不足して長期安定使用ができなかった。特に、電気冷蔵庫や小型エアコンディショナーなどの冷凍サイクルのように、膨張弁としてキャピラリーチューブを使用する場合にこの傾向が著しい。本発明の冷凍機油は、油分離器及び/又はホットガスラインを有する圧縮式冷凍サイクルを二酸化炭素を主成分とする冷媒を使用して運転する場合にも、冷凍機油組成物として有効である。

【0064】

第 1 表

試料 No	試料の 種類	基 油	動粘度 100℃ (mm ² /s)	粘度指数
I	PVE-1	ポリオレフィン系エステル/ポリイソブチレン系エステル [9:1(重量比)]共重合体	8.2	85
II	PVE-2	ポリオレフィン系エステル	10.2	86
III	PAG-1	ポリオキソプロピレン/ポリオキソブチレン	10.9	208
IV	PAG-2	ポリオキソエチレン/ポリオキソプロピレン/ポリオキソブチレン [PO:EO=9:1(重量比)]	9.9	218

【0066】[カルボン酸の金属塩の調整] 溶媒としてジプロピレングリコール、カルボン酸としてオレイン酸、水酸化アルカリとして水酸化カリウムを用いて、このカルボン酸と水酸化アルカリと反応させて、オレイン酸カリウムの30重量%溶液を調整した。

【実施例1~4、比較例1~2】表2に示す組成物について、安定性実験および摩擦実験を行った(表中の極圧剤の配合量は組成物を基準として表示)。その実験結果

【実施例】本発明について、更に、実施例を用いて具体的に説明する。なお、実施例で用いた試験方法は、以下のとおりである。

【安定性実験】内容積120mlのオートクレーブに潤滑油サンプル40gと二酸化炭素冷媒ガス40g及び銅、アルミニウム、鉄の金属触媒を加え、系内の水分が2000ppmになるように水を添加した。オートクレーブを密閉し175℃、10日間保持後、潤滑油サンプルを分析した。実験中の系内の圧力は16MPaである。

【摩擦実験】密閉式にしたLFW-1摩擦試験で、リングを銅(SUJ-2)、ブロックをアルミニウム(A4032)として、二酸化炭素冷媒ガス雰囲気中でのブロックの摩耗量(mg)を測定した。実験条件は、潤滑油サンプル100ml、油温50℃、二酸化炭素ガス圧2MPa、回転数300rpm、荷重1372N、実験時間60分である。

【基油に用いた化合物】実施例及び比較例の基油には、表1に示す化合物を用いた。これらには、 α -オレフィノキサイドを1.5重量%とジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを0.5重量%配合してある。

【0065】

【表1】

を表3に示した。なお、表2のリン系極圧剤は以下の化合物を表す。

TCP : トリクレジルフオスフェイト

TNP : トリスノニルフェニルフオスファイト

DOHP : ジオレイルハイドロゲンフオスファイト

【0067】

【表2】

第 2 表

実施例 No.	基油 (重量%)	ポリイソ ナフ (wt%)	極圧剤		粘度 指数	動粘度 100℃ mm ² /s
			種類	wt%		
実施例 1	PVE-1(95)+PAG-1(5)	1.0	TCP	1.0	95	7.9
実施例 2	PVE-1(90)+PAG-1(10)	0.5	TNP	1.0	102	8.0
実施例 3	PVE-2(70)+PAG-1(30)	0.5	TCP	1.0	130	8.3
実施例 4	PVE-1(80)+PAG-2(20)	1.0	DOHP	1.0	115	8.1
比較例 1	PVE-1(100)	0.5	TCP	1.0	85	—
比較例 2	PVE-2(100)	0.5	TCP	1.0	86	—

【0068】

【表3】

第 3 表

実施例 No.	i-TOL-7 試験			試験後全微価 (mgKOH/g)	摩耗量 (mg)
	油外観	析出物	金属触媒		
実施例 1	良好	なし	変化なし	0.08	3.6
実施例 2	良好	なし	変化なし	0.09	2.8
実施例 3	良好	なし	変化なし	0.08	1.07
実施例 4	良好	なし	変化なし	0.07	1.6
比較例 1	良好	なし	変化なし	0.07	4.4
比較例 2	良好	なし	変化なし	0.06	4.1

【0069】

【発明の効果】(1) (A) 100℃における動粘度が 3~50 mm²/s のポリビニルエーテル 40 重量%を超え 99.1 重量%以下、(B) 100℃における動粘度が 3~50 cSt のポリオキシアルキレングリコール 0.1 重量%以上 40 重量%未満を配合した冷凍機油組成物により、二酸化炭素を主成分とする冷媒との相溶性が一層優れる。

(2) (1) の組成物に酸捕捉剤を配合した二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物は上記の相溶性を維持しながら、超臨界状態の二酸化炭素雰囲気下で安定性が優れ、また、(1) の組成物に酸捕捉剤と極圧剤、特にカルボン酸の金属塩とリン系極圧剤を配合した二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物は超臨界状態の二酸化炭素雰囲気下で安定性及び潤滑性が優れ長期に使用可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の冷凍機油組成物を使用することができる圧縮式冷凍サイクルの一例を示す流れ図である。

【図2】本発明の冷凍機油組成物を使用することができる圧縮式冷凍サイクルの一例を示す流れ図である。

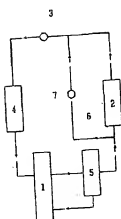
【図3】本発明の冷凍機油組成物を使用することができる圧縮式冷凍サイクルの一例を示す流れ図である。

【図4】本発明の冷凍機油組成物を使用することができる圧縮式冷凍サイクルの一例を示す流れ図である。

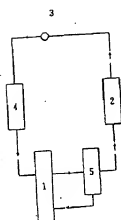
【符号の説明】

- 1：圧縮機
- 2：凝縮器
- 3：膨張弁
- 4：蒸発器
- 5：油分離器
- 6：ホットガスライン
- 7：ホットガスライン用弁

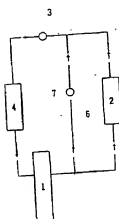
【図 1】



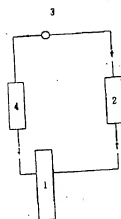
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.

145:04

129:26

137:06

107:32)

C10N 30:02

30:06

30:08

40:30

識別記号

F I

キーワード (参考)